

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031826

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl. C08L 33/12
C08F212/00
C08F220/10
C08F220/14
C08L 25/00
C08L 27/04
C08L 33/08
C08L 33/10
// (C08L 27/04
C08L 33:12)

(21)Application number : 2000-144989

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : HONDA SOICHIRO
NAKADA AKIRA
TSUCHIBE KEN

(30)Priority

Priority number : 11138714 Priority date : 19.05.1999 Priority country : JP

(54) PROCESSING AID, VINYL, CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION USING THE SAME
AND PRODUCTION OF MOLDED ARTICLE USING THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing aid enabling occurrence of both matter not gelled and flow marks on a sheet to be reduced and enabling releasability of the sheet from the metal surface of a roll to be improved.

SOLUTION: This processing aid comprises (A) a copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture consisting of 70-90 wt.% methyl methacrylate, 30-10 wt.% acrylate (or methacrylate except methyl methacrylate) and the rest of at least one comonomer and having a weight average molecular weight(Mw) measured by gel permeation chromatography and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 700,000-2,000,000 and ≤ 3.0 respectively and (B) a copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture consisting of at least ≥ 30 wt.% methyl methacrylate and the rest of at least one monomer having at least one kind selected from the group consisting of a methacrylate except only methyl methacrylate, an acrylate, an aromatic alkenyl compound and other comonomer as its structural unit and having a weight average molecular weight (Mw) of 10,000-500,000 when measured by gel permeation chromatography.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3504215

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31826

(P2001-31826A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------|---|
| C 0 8 L 33/12 | | C 0 8 L 33/12 | |
| C 0 8 F 212/00 | | C 0 8 F 212/00 | |
| 220/10 | | 220/10 | |
| 220/14 | | 220/14 | |
| C 0 8 L 25/00 | | C 0 8 L 25/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2000-144989 (P2000-144989) | (71) 出願人 | 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号 |
| (22) 出願日 | 平成12年5月17日 (2000.5.17) | (72) 発明者 | 本多 総一郎 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-138714 | (72) 発明者 | 中田 章 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内 |
| (32) 優先日 | 平成11年5月19日 (1999.5.19) | (74) 代理人 | 100088328 弁理士 金田 暢之 (外2名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 加工助剤、それを用いた塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形品の製造法

(57) 【要約】

【課題】 シート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させる加工助剤の提供。

【解決手段】 メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた共重合体 (A) と、少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた共重合体 (B) とからなる加工助剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が700,000～2,000,000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下である共重合体(A)と、少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が10,000～500,000の範囲である共重合体(B)とからなる加工助剤。

【請求項2】 塩化ビニル系樹脂100重量部と、請求項1に記載の加工助剤0.1～20重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載の加工助剤がカレンダー成形加工用であることを特徴とする加工助剤。

【請求項4】 請求項2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物がカレンダー成形加工用であることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からカレンダー成形加工によって成形品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびこれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂が本来有する諸物性を損なうことなく、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工時にゲル化促進効果を付与し、カレンダー成形加工において問題となるカレンダーシートの未ゲル化物と、従来の加工助剤では困難であったフローマークの発生を解消できる上に、カレンダー成形加工時のシートのロール金属面からの離型性をも向上させる、カレンダー成形加工用加工助剤、これを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物およびこれを用いた成形品の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル樹脂は各種の物理的性質および化学的性質が優れているために、フィルム、シート、ボトル、建材、床材料、電線被覆材等の種々の製品に広く使用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂は成形加工温度が熱分解温度に近いために成形加工領域が狭

く、ゲル化速度が遅いために混練操作等で速やかに粉体から均一な熔融物となり難く、熔融成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。これらの欠点を克服する目的で数多くの技術が知られている。例えば、可塑剤の添加や、塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合等がある。しかし、可塑剤の添加は、可塑剤の揮発や逃散等の問題がある他に、最終成形品の物理的性質の低下をもたらす場合がある。塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合による方法においても、塩化ビニル樹脂本来の性質を損なうことなく共重合を行うには、共重合させる単量体の使用量には限界があり、使用量が多すぎると可塑剤の添加の場合と同様に最終成形品の物理的性質を低下させる恐れがある。

【0003】一方、塩化ビニル樹脂の成形加工時に樹脂のゲル化を促進したり、さらには長時間の成形加工においても成形品表面を平滑に保ったり、変わらぬ表面光沢を付与するなど、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつか加工助剤として検討され、この加工助剤としての共重合体を配合する方法が提案されている。これらはいずれもメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体である。これらの共重合体を混合した塩化ビニル樹脂はゲル化速度が速く、二次加工性も大幅に改善される反面、例えば、その分散不良に基づく未ゲル化物の発生等、最終成形品の商品価値を低下させるような欠点を有している。

【0004】そこで、塩化ビニル樹脂のゲル化速度を促進すると同時に、添加された加工助剤の分散不良に起因する未ゲル物の発生を抑制する方法として、ポリメタクリル酸メチルと、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた優位量のモノマーと劣位量のメタクリル酸メチルとの共重合体からなる多段共重合体、あるいはこれらをラテックス状態で混合させた重合体混合物、あるいは、メタクリル酸メチルの優位量とアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた劣位量のモノマーより得られた共重合体と、劣位量のメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルよりなる群より選ばれた優位量のモノマーより得られた共重合体からなる多段共重合体、あるいはこれらをラテックス状態で混合させた重合体混合物を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている(特公昭52-49020号公報、特公昭53-2898号公報参照)。

【0005】さらに、乳化重合法による加工助剤の調製時にラテックスの粒子径を規定した多段重合体を用いることも提案されている(特許第2515014号公報参照)。

【0006】上記公報に記載の、かかる特定の共重合体からなる加工助剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物

は、未ゲル化物の発生や二次加工性の改善という特性を有している。

【0007】しかしながら、ゲル化促進と同時に二次加工性を改善するためには、加工助剤の分子量が大きいことが必要となる。このため、成形加工時の樹脂組成物の溶融粘度が高くなるため、カレンダー成形加工時にはカレンダーシート表面にフローマークが発生し成形品の商品価値を落とす欠点も同時に有する。

【0008】上記の問題を改良する目的で、メタクリル酸メチルと特定のメタクリル酸エステルとからなる共重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（特許第2813248号公報参照）。

【0009】一方、メタクリル酸メチルを主成分とした共重合体は、本質的に金属面への粘着性が大きく、シートのロール金属面からの離型性に劣るという欠点も有する。

【0010】カレンダー成形加工におけるシートのロール金属面からの離型性の向上を目的として、種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質の維持という点から、これら滑剤の使用量には上限がある上、適正使用量の範囲内でも、シートの離型性の長期持続性の欠如、最終成形品の表面へのブルーム、あるいはカレンダー成形加工時におけるロール金属面への滑剤の付着等を生ずるため、一般的な解決法にはなり得ていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】近年、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工において、生産性を向上させるべく、成形機の大形化とともに成形時間の短縮を目的とした高速生産化が図られている。カレンダー成形加工の高速化に伴い、カレンダー成形したシート上には未ゲル化物やフローマークが数多く発生して、最終成形品の外観、品質が大いに損なわれるという問題が生じており、これを大きく改善できる技術が求められている。さらに、シートのロール金属面からの離型性を、これまで以上に向上させる技術も強く求められている。

【0012】本発明の課題は、上述の要求を満たすことにある。すなわち、塩化ビニル系樹脂の高速カレンダー成形加工条件下において、最終成形品の商品価値を低下させるシート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、かつシートのロール金属面からの離型性をも向上させるカレンダー成形加工用加工助剤、およびそれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、機能の異なる2種類の重合体、即ち、共重合体(A)と共重合体(B)とからなる加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することによ

り、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、さらにはシートのロール金属面からの離型性をも向上させうることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0014】すなわち本発明の要旨とするところは、

(1) メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が700, 000～2, 000, 000の範囲であり、分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下である共重合体(A)と、少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が10, 000～500, 000の範囲である共重合体(B)とからなる加工助剤、(2) 塩化ビニル系樹脂100重量部と、上記(1)項に記載の加工助剤0.1～20重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物(3) 上記(2)項に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からカレンダー成形加工によって成形品を製造する方法、である。

【0015】本発明の加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0017】本発明の加工助剤は、70～90重量%のメタクリル酸メチルと、30～10重量%のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルと、これらと共重合可能な他種の単量体成分とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が700, 000～2, 000, 000の範囲であり、分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下である共重合体(A)と、少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が10, 000～500, 000の範囲であ

る共重合体(B)とからなる。

【0018】以下に、この加工助剤について詳述する。

【0019】本発明の加工助剤を構成する共重合体(A)は、メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%と、これらと共重合可能な他種の単量体成分とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルバミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が700,000～2,000,000の範囲であり、分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下である共重合体である。

【0020】アクリル酸エステルとしては、炭素数が1～18のアルキル基を有するものであり、そのアクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分岐があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアシル等が挙げられる。また、分岐があるアルキル基を有するものとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が18個を超えると、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になる場合がある。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。

【0021】メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、炭素数が2～18のアルキル基を有するものであり、そのメタクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分岐があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸トリデシル等が挙げられる。また、分岐があるアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が18個を超える場合には、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になるので好ましくない。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。

【0022】共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるメタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合は、メタクリル酸メチル成分が70～90重量%であり、好ましくは80～90重量%である。アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタ

クリル酸エステル成分が30～10重量%であり、好ましくは20～10重量%である。

【0023】単量体成分中のメタクリル酸メチル成分の割合が90重量%を超える場合には、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂中における共重合体(A)の分散性が低下して、未ゲル化物を生ずるおそれがある。また、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下し、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずるおそれがある。

【0024】さらに、これらと共重合可能な他種の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物等、さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体が挙げられる。本発明においては、これらは目的に応じて単独あるいは2種以上を併用しても良いが、本発明の加工助剤の本来の機能である塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を損なわないように、共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるこれらの単量体成分の割合は、3重量%以下、より好ましくは2重量%以下の使用量で用いるのが良い。

【0025】また、ゲルバミューションクロマトグラフィーにより測定した共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)や分子量分布(M_w/M_n)は、カレンダー成形加工用加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、重量平均分子量(M_w)が700,000～2,000,000の範囲、分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であることが好ましい。

【0026】共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)が700,000未満では、カレンダー成形加工時に、シート上のフローマークは良好となるが、エアマークが発生しやすくなる。また、重量平均分子量(M_w)が2,000,000を超える場合には、カレンダー成形加工時に溶融粘度を上げてしまうため、シート上にフローマークが発生しやすくなる。

【0027】共重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)が3.0を越える場合には、低分子量成分が多くなり、プレートアウトを生じやすくなるために好ましくない。また、フローマークに対しても悪影響を及ぼすおそれがある。

【0028】共重合体(A)を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等が挙げられるが、乳化重合法の適用が最も好ましい。

【0029】ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のもの

を使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

【0030】また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調節剤としては、ホウ酸-塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸-塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

【0031】また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、もしくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

【0032】油溶性開始剤の例としては、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

【0033】また、共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)や分子量分布(M_w/M_n)は、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

【0034】本発明の加工助剤を共重合体(A)とともに構成する、共重合体(B)は少なくとも30重量%以上のメタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、およびその他の単量体から選ばれる少なくとも一種を構成単位とする単量体からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)が10,000~500,000の範囲である共重合体であり、カレンダー成形加工においてロール金属面からの離型性を塩化ビニル系樹脂に対して付与するものである。

【0035】メタクリル酸メチルの使用量は30~55重量%であり、好ましくは40~50重量%である。メ

タクリル酸メチルの使用量が30重量%未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を阻害するおそれがある。さらに、凝固、脱水、乾燥等の後工程において二次凝集を生じやすくなり、生産性の面でも問題を生じるおそれがある。また、55重量%を超えると、塩化ビニル系樹脂に対する離型性の付与効果が損なわれる。

【0036】メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、炭素数が2~18のアルキル基を有するものであり、そのメタクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル等が挙げられる。また、分枝があるアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

【0037】アルキル基の炭素数が18を超えると、重合速度が低下するために重合性が悪く、生産性の面で問題を生ずるおそれがある。

【0038】アクリル酸エステルとしては、炭素数が1~18のアルキル基を有するものであり、そのアクリル酸エステルのアルキル基が、直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。具体的には、直鎖状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等が挙げられる。また、分枝があるアルキル基を有するものとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。さらに、環状のアルキル基を有するものとしては、アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

【0039】アルキル基の炭素数が18を超えると、重合速度が低下するために重合性が悪く、生産性の面で問題を生ずるおそれがある。

【0040】芳香族アルケニル化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0041】その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、酢酸ビニル等のビニルエステル、無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物が挙げられる。

【0042】これらの単量体の使用量は70~45重量%であり、好ましくは60~50重量%である。これらの単量体の使用量が45重量%未満では塩化ビニル系樹脂に対する離型性の付与効果が損なわれる。また、70重量%を超えると、カレンダー成形加工時に、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害するおそれがある。

【0043】さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸ア

リル等の多官能性単量体を用いることも可能であるが、この場合のこれらの多官能性単量体の使用量は2重量%以下が好ましい。

【0044】さらに、本発明において用いられる共重合体(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定される重量平均分子量(Mw)は、10,000~500,000であることが好ましい。

【0045】共重合体(B)の重量平均分子量が500,000を超える場合には、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が大幅に損なわれてしまう。また、10,000未満の場合にも、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が大幅に損なわれてしまう。

【0046】本発明の共重合体(B)を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等が挙げられるが、乳化重合法が最も好ましい。

【0047】ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

【0048】また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調整剤としては、ホウ酸-塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸-塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

【0049】また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、もしくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

【0050】油溶性開始剤の例としては、トープチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

【0051】また、共重合体(B)の重量平均分子量

は、n-オクチルメルカプタン、トードデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

【0052】本発明の加工助剤は上述の如き得られる共重合体(A)と共重合体(B)とのブレンド物であり、その配合割合は共重合体(A)100重量部に対して共重合体(B)0.5~100重量部である。共重合体(B)の配合量が0.5重量部未満の場合には、本発明の大きな特徴であるカレンダー成形加工時におけるシートの良いロール離型性が得られないおそれがある。また、共重合体(B)の配合量が100重量部を超える場合には、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進が阻害されるおそれがある。また、カレンダー成形加工時にシートにエアマークが発生しやすくなり、さらに二次加工性が低下するおそれがある。

【0053】また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した本発明のカレンダー成形加工用加工助剤の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定される共重合体(A)と共重合体(B)とのブレンド物の重量平均分子量も700,000~2,000,000、分子量分布についても3.0以下であることが好ましく、先述の配合割合においてもブレンド物の重量平均分子量、分子量分布が上述の範囲内にあることが好ましい。

【0054】本発明を実施するに際しては共重合体(A)と共重合体(B)のブレンドは各々のラテックスを固形分換算で上述した配合割合にて行う。

【0055】共重合体(A)と共重合体(B)のブレンドラテックスからの回収方法は、例えば、乳化重合法により得る場合には硫酸、塩酸、リン酸等の酸、または塩化アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸カルシウム等の塩の電解質により、酸凝固もしくは塩析させて重合体を沈殿せしめた後、さらに濾過、洗浄、乾燥を行い、粉末状にて回収すればよい。

【0056】酸凝固もしくは塩析させる場合の凝析剤については、かかる具体例のみに限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。

【0057】また、噴霧乾燥法もしくは凍結乾燥法等の公知の回収方法も使用することができる。

【0058】さらに、共重合体(A)と共重合体(B)の個々の粉末を後でブレンドすることにより、本発明の加工助剤を得る方法もあるが、上記ラテックスブレンドにて得る方法が特に好ましい。

【0059】本発明の加工助剤は、種々の用途、例えばカレンダー成形加工、(異形)押出成形、射出成形、発泡成形等に使用することができるが、特にカレンダー成形加工に使用するのが好ましい。

【0060】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については特に制限されるものではなく、例えば塩化ビニルの単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋塩化ビニル重合体あるいは塩化ビニルと共重合し得る他のビニル化合物を30重量%を超えない範囲で含有してなる塩化ビニルと他のビニル化合物の共重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0061】上記塩化ビニル成分と共重合し得る他のビニル化合物は特に限定されるものではないが、具体例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン、スチレン等の α -オレフィン；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のアルキルビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、あるいはその酸無水物等が挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0062】上記の共重合し得る他のビニル化合物の共重合量が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂本来の特徴を大いに損なうことになるので好ましくない。さらに、これらの塩化ビニル系樹脂は単独でも用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0063】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については、その平均重合度が300～5,000のものが好ましく、より好ましくは500～3,000のものである。平均重合度が300未満のものは、カレンダー成形加工品に十分な強度が得られなのおそれがある。また、平均重合度が5,000を超えると、カレンダー成形加工時に十分に混練させることが難しく、加工性が低下するおそれがある。

【0064】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂について、その製造方法は特に制限されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の種々の公知の技術を用いることができる。

【0065】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、加工助剤を0.1～20重量部配合したものが好ましく、より好ましくは0.2～10重量部配合したものである。加工助剤の配合割合が0.1重量部より少ない場合には、カレンダー成形加工時にシート上にエアマークが発生し、シートのロール金属面からの離型性も低下するおそれがある。また、配合割合が20重量部を超える場合には、シートのロール金属面からの離型性は改良されるが、フローマークの改良効果が著しく低下するおそれがある。

【0066】塩化ビニル系樹脂への加工助剤の配合添加方法は特に制限されるものではなく、通常公知の混練混合方法を用いれば良く、例えば、所定量の塩化ビニル系

樹脂と加工助剤をヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、リボンブレンダー、V型ミキサー等で混合したものを、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、またはミキシングロール等の混練機により本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、粉末状あるいはペレット状のいずれの形態においても使用できる。

【0067】塩化ビニル系樹脂および加工助剤を配合して本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る場合には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その目的に応じて、公知の熱安定剤、滑剤、加工助剤、耐衝撃性改質剤、可塑剤、耐熱向上剤、充填剤、発泡剤、顔料、紫外線安定剤、防曇剤、抗菌剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤等の各種添加剤を併せて使用することができる。

【0068】熱安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛等の鉛系安定剤；カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石鹸系安定剤；アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機錫系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石鹸系安定剤；バリウム、亜鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸等の分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ナフテン酸等の脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体等の芳香族酸と言った、通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤；これらの安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体等の有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等と言った金属系安定剤；エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ化合物；リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基等で置換され、かつプロピレングリコール等の2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル等と言った非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0069】滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレン等の純炭化水素系；ハロゲン化炭化水素系；高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系；脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系；脂肪

酸の低級アルコールエステル、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）等のエステル系；金属石鹸、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステル等を挙げることができる。

【0070】さらに、可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジノルマルオクチルフタレート、2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノルマルヘキシルノルマルデシルフタレート、ノルマルオクチルノルマルデシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソデシルアジベート、ノルマルオクチル-ノルマルデシルアジベート、ノルマルヘプチル-ノルマルノニルアジベート、ジイソオクチルアジベート、ジイソノルマルオクチルアジベート、ジノルマルオクチルアジベート、ジデシルアジベート等のアジピン酸エステル系可塑剤；ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジイソオクチルセバケート、ブチルベンジルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジヘキシルアゼレート、ジイソオクチルアゼレート等のアゼライン酸エステル系可塑剤；クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル等のクエン酸エステル系可塑剤；メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系可塑剤；トリブチルトリメリテート、トリ-ノルマルヘキシルトリメリテート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-ノルマルオクチルトリメリテート、トリ-イソクチルトリメリテート、トリ-イソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルイソフタレート、ジ-2-エチルヘキシルテレフタレート等のフタル酸異性体エステル系可塑剤；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート等のリ

シリノール酸エステル系可塑剤；ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンセバケートおよびこれらの変型ポリエステル等のポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシブチルスチアレート、エポキシ（2-エチルヘキシル）スチアレート、エポキシ化あまに油、2-エチルヘキシルエポキシトレート等のエポキシ系可塑剤などが挙げられ、これらは必要に応じて1種あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0071】耐衝撃改質剤としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系グラフト共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン系グラフト共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、シリコン含有アクリル系ゴム、シリコン/アクリル複合ゴム系グラフト共重合体、シリコン系ゴム等を挙げることができる。

【0072】エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）のジエンとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、プロベニルノルボルネン等が使用される。これらの耐衝撃改質剤は1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0073】充填剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、クレイ、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機質のものほか、ポリアミド等の有機繊維も使用でき、これらは1種または2種以上の組み合わせで用いることができる。その他、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物等の難燃剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、抗菌剤等も、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて任意に配合することができる。

【0074】以上、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物と併せて配合可能なものについて説明したが、本発明はかかる具体例にのみ限定されるものではない。

【0075】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、通常公知の成形加工方法、例えば、カレンダー成形加工、押出成形加工、射出成形加工等に適用して各種成形品を得ることができるが、カレンダー成形加工において本発明

の効果が大きい。

【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例の説明中に「部」、「%」とあるものは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0077】本発明の加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物の顕著な効果を示すため、ロール離型性、フローマーク、エアマーク、ゲル化特性、未ゲル化物の評価試験を実施した。

【0078】(実施例1) 攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水230部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル85部、アクリル酸n-ブチル15部およびn-オクチルメルカプタン0.0175部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下に反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。得られたラテックスの一部を塩化アルミニウム水溶液に加えて塩析凝固したのち、洗浄、乾燥して共重合体(A)の重合物を得た。得られた共重合体(A)の重合物0.05gを10mlのクロロホルムに溶解させ、ゲルパーミューションクロマトグラフィー(島津製作所(株)社製 LC-10Aシステム)において、カラム(昭和電工(株)社製 K-806L)を用いて測定した重量平均分子量(Mw)は1,100,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.0であった。

【0079】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水260部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部、過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル30部、n-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌した。続いて、メタクリル酸n-ブチル20部とアクリル酸n-ブチル30部およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を1時間にわたって添加し、添加終了後、さらに2時間攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル20部およびn-オクチルメルカプタン0.05部の混合物を30分間掛けて添加し、さらに2時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。

【0080】得られたラテックスの一部を塩化アルミニウム水溶液に加えて塩析凝固したのち、洗浄、乾燥して共重合体(B)の重合物を得た。得られた共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は220,000であった。

【0081】次に、固形分として100部の共重合体

(A)のラテックスを攪拌機付きの反応容器に入れて攪拌しておく。そこへ、固形分として10部の共重合体(B)のラテックスを10秒間で添加したのち、20分間攪拌を行った。得られたラテックス混合物を塩化アルミニウム水溶液に加え、塩析凝固したのち、洗浄、脱水し、乾燥を行い、粉末状の共重合体混合物を得た。共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,040,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.4であった。

【0082】この共重合体混合物を以下の評価試験に供した。

【0083】(1) ロール離型性評価: 6インチロール(関西ロール(株)社製)を用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで混練し、シートが剥がれ難くなるまでの時間を測定した。この時間が長いほど、シートのロール金属面からの離型性が優れるとした。

【0084】ロール離型性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0085】平均重合度800の塩化ビニル単独重合体(信越化学工業(株)社製TK-800、)100部に、ジブチル錫メルカプチド(勝田化工(株)社製T-17MJ)1.7部、多価アルコール脂肪酸エステル(ヘンケルジャパン(株)社製Lexiol G-16)1.0部、メタブレンC-201A(三菱レイヨン(株)社製)6.0部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0086】(2) フローマーク評価: 6インチロール(関西ロール(株)社製)を用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで3分間混練して厚さ0.5mmのシートを作製し、シート上のフローマーク量を目視により判定を行い、良好な順番に○、△、×で評価した。ここで、○はフローマークがほとんどない、△はフローマークが目立って実用的に問題になるおそれがある、×はフローマークが多く発生して非常に目立つために実用的でないものである。

【0087】この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

【0088】(3) エアマーク評価: 6インチロール(関西ロール(株)社製)を用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで3分間混練して厚さ2mmのシートを作製し、シート上のエアマークの大きさと量を目視による判定を行い、良好な順番に○、△、×で評価した。ここで、○はエアマークがほとんどない、△はエアマークが目立って実用的に問題になるおそれがある、×はエアマークが多く発生して目立つために実用的でないものである。

【0089】この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

【0090】(4)ゲル化特性評価：ラボプラストミル（東洋精機（株）社製）を用いて温度160℃、回転数30rpm、充填量53gで混練した時の最大トルクおよび最大トルクに至るまでの時間（ゲル化時間）を測定した。このゲル化時間が短いほど、ゲル化が早いとした。

【0091】ゲル化特性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0092】平均重合度800の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製TK-800、）100部に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製、T-17MJ）1.1部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-16）0.8部、高分子エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-70S）0.15部、メタブレンC-201A（三菱レイヨン（株）社製）6.0部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0093】(5)未ゲル化物：T-ダイを取り付けた20mm単軸押出機を用いて、スクリュウ回転数40rpm、シリンダー温度180℃で厚さ0.1mmのフィルムを押し出し、フィルム表面の一定面積中の未ゲル化物の個数を目視で判定し、良好な順番に、○、△、×で評価した。ここで、○は非常に良好、△は未ゲル化物が目立って実用的に問題があるおそれがある、×は非常に未ゲル化物が多く実用的でないものである。

【0094】未ゲル化物評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0095】平均重合度700の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製TK-700）に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製、T-17MJ）2.0部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-16）0.9部、高分子エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-72）0.6部、メタブレンC-201A（三菱レイヨン（株）社製）5.0部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0096】（実施例2）攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル80部、アクリル酸n-ブチル4部およびn-オクチルメルカプタン0.018部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2.5時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル10部、アクリル酸n-ブチル6部の混合物を

5分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体（A）のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体（A）の乾燥品を得た。

【0097】得られた共重合体（A）の重量平均分子量は1,120,000、分子量分布は2.3であった。

【0098】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル30部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、3時間加熱攪拌した。続いて、スチレン33部、アクリル酸n-ブチル22部およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を90分にわたって添加し、添加終了後、さらに2時間加熱攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル15部を30分間で添加し、添加終了後、さらに1.5時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了し、冷却して共重合体（B）のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体（B）の乾燥品を得た。

【0099】得られた共重合体（B）の重量平均分子量（ M_w ）は400,000であった。

【0100】実施例1と同様にして、共重合体（A）と共重合体（B）のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量（ M_w ）は1,100,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.8であった。

【0101】（実施例3）攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と、過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル70部、アクリル酸n-ブチル4部およびn-オクチルメルカプタン0.025部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2.5時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル8部、アクリル酸n-ブチル8部およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を15分間にわたって添加し、添加終了後、さらに1.5時間加熱攪拌した。続いて、メタクリル酸メチル10部を10分間にわたって添加し、添加終了後、2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体（A）のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体（A）の乾燥品を得た。

【0102】得られた共重合体（A）の重量平均分子量（ M_w ）は730,000、分子量分布は2.7であった。

【0103】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を

窒素置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.3部、メタクリル酸メチル10部、*n*-オクチルメルカプタン0.1部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、1.5時間加熱攪拌した。続いて、スチレン36部、アクリル酸*n*-ブチル24部および*n*-オクチルメルカプタン1.0部の混合物を90分にわたって添加し、添加終了後、さらに2時間加熱攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル30部、*n*-オクチルメルカプタン0.1部を45分間で添加し、添加終了後、さらに2時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了し、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

【0104】得られた共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は70,000であった。

【0105】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は700,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.9であった。

【0106】(実施例4)攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸*n*-ブチル6部および*n*-オクチルメルカプタン0.0035部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル40部、アクリル酸*n*-ブチル14部の混合物を60分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0107】得られた共重合体(A)の重量平均分子量は1,600,000、分子量分布は2.8であった。

【0108】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.2部と過硫酸カリウム0.15部、スチレン40部、アクリル酸*n*-ブチル30部および*n*-オクチルメルカプタン0.9部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル30部、*n*-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を35分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得

た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

【0109】得られた共重合体(B)の重量平均分子量は90,000であった。

【0110】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,480,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.8であった。

【0111】(実施例5)攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水230部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル80部、アクリル酸*n*-ブチル18部、スチレン2部および*n*-オクチルメルカプタン0.0185部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下に反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0112】得られた共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は900,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.1であった。

【0113】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素置換したのち、イオン交換水260部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部、過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル30部、*n*-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌した。続いて、スチレン20部とアクリル酸*n*-ブチル30部および*n*-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を1時間にわたって添加し、添加終了後、さらに2時間攪拌した。しかる後、この反応系にメタクリル酸メチル20部および*n*-オクチルメルカプタン0.05部の混合物を30分間掛けて添加し、さらに2時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

【0114】得られた共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は190,000であった。

【0115】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は830,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.8であった。

【0116】(比較例1)共重合体混合物を塩化ビニル系樹脂組成物に添加することなく、成形評価を行った。

【0117】(比較例2)共重合体(A)は実施例1におけるn-オクチルメルカプタンを使用しない以外は、実施例1と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0118】得られた共重合体(A)の重量平均分子量は3,000,000、分子量分布は3.7であった。

【0119】共重合体(B)は実施例1と同様にラテックスを作製した。

【0120】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は2,910,000、分子量分布(Mw/Mn)は3.4であった。

【0121】(比較例3)攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と、過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル85部、n-オクチルメルカプタン0.025部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して3時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル2.5部、アクリル酸n-ブチル2.5部およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を15分間にわたって添加し、添加終了後、さらに1.5時間加熱攪拌した。続いて、メタクリル酸メチル10部を10分間にわたって添加し、添加終了後、2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0122】得られた共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は790,000、分子量分布は2.7であった。

【0123】共重合体(B)は実施例1と同様にラテックスを作製した。

【0124】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は760,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.9であった。

【0125】(比較例4)攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と、過硫酸カリウム0.2部、メタクリル酸メチル50部、アクリル酸n-ブチル30部、n-オクチルメルカプタン0.009部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して3時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル2

0部、n-オクチルメルカプタン0.06部の混合物を30分間にわたって添加し、添加終了後、2時間加熱攪拌して、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0126】得られた共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は270,000、分子量分布は2.6であった。

【0127】共重合体(B)は実施例1と同様にラテックスを作製した。

【0128】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は220,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.8であった。

【0129】(比較例5)実施例1における共重合体(A)のメタクリル酸メチルを80部、アクリル酸n-ブチルを20部とした以外は、実施例1と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0130】得られた共重合体(A)の重量平均分子量は1,060,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.3であった。

【0131】実施例2における共重合体(B)のn-オクチルメルカプタンを0.05部とした以外は、実施例2と同様にラテックスを作製した。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

【0132】得られた共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は810,000であった。

【0133】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は220,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.5であった。

【0134】(比較例6)実施例1と同様にして、共重合体(A)および共重合体(B)のラテックスを作製した。

【0135】固形分として200部の共重合体(B)をラテックスブレンドに用いた以外は、実施例1と同様にして共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は740,000、分子量分布(Mw/Mn)は3.8であった。

【0136】(比較例7)実施例1と同様にして、共重合体(A)のラテックスを作製した。共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドは行わなかった。

【0137】(比較例8)実施例1と同様にして、共重合体(A)のラテックスを作製した。

【0138】攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部と過硫酸カリウム0.15部、スチレン20部、アクリル酸n-ブチル60部およびn-オクチルメルカプタン0.09部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル20部を30分間で添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(B)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(B)の乾燥品を得た。

【0139】得られた共重合体(B)の重量平均分子量は230,000であった。

【0140】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,060,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.4であった。

【0141】(比較例9)攪拌機および還流冷却器付き反応容器内を窒素で置換したのち、イオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル6部およびn-オクチルメルカプタン0.0035部の混合物を仕込み、再度、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル

酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル14部の混合物を30分間にわたって添加し、添加終了後、さらに3時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了、冷却して共重合体(A)のラテックスを得た。以下、得られたラテックスの一部につき実施例1と同様にして共重合体(A)の乾燥品を得た。

【0142】得られた共重合体(A)の重量平均分子量は1,750,000、分子量分布は3.6であった。

【0143】実施例1と同様にして、共重合体(B)のラテックスを作製した。

【0144】実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。得られた共重合体混合物の重量平均分子量(Mw)は1,720,000、分子量分布(Mw/Mn)は3.4であった。

【0145】(比較例10)実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスを作製し、実施例1と同様にしてラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。

【0146】得られた共重合体混合物を0.1部、塩化ビニル系樹脂組成物に添加配合した。

【0147】(比較例11)実施例1と同様にして、共重合体(A)と共重合体(B)のラテックスを作製し、実施例1と同様にしてラテックスブレンドを行った。以下、得られたラテックス混合物について実施例1と同様に操作して粉末状の共重合体混合物を得た。

【0148】得られた共重合体混合物を30部、塩化ビニル系樹脂組成物に添加配合した。

【0149】

【表1】

| | 共重合体混合物組成 | | 塩化ビニル系 樹脂組成物中の 共重合体混合物 添加量 (部) | ロール離型性 (分) | フローマーク | エアマーク | ゲル化時間 (分) | 未ゲル化物 |
|--------|--------------------|--------------------|---|---------------|--------|-------|--------------|-------|
| | 共重合体 (A) (部) | 共重合体 (B) (部) | | | | | | |
| 実施例 1 | 100 | 10 | 3 | 15.5 | ○ | ○ | 1.3 | ○ |
| 実施例 2 | 100 | 10 | 3 | 14.0 | ○ | ○ | 1.3 | ○ |
| 実施例 3 | 100 | 10 | 3 | 14.5 | ○ | ○ | 1.2 | ○ |
| 実施例 4 | 100 | 10 | 3 | 14.0 | ○ | ○ | 1.0 | ○ |
| 実施例 5 | 100 | 10 | 3 | 15.0 | ○ | ○ | 1.0 | ○ |
| 比較例 1 | — | — | — | 2.5 | ○ | × | 2.5 | × |
| 比較例 2 | 100 | 10 | 3 | 14.5 | × | ○ | 1.2 | ○ |
| 比較例 3 | 100 | 10 | 3 | 13.0 | ○ | ○ | 1.7 | × |
| 比較例 4 | 100 | 10 | 3 | 14.0 | ○ | × | 1.4 | △ |
| 比較例 5 | 100 | 10 | 3 | 9.5 | △ | ○ | 1.3 | ○ |
| 比較例 6 | 100 | 200 | 3 | 30.0以上 | ○ | × | 8.5 | × |
| 比較例 7 | 100 | — | 3 | 3.5 | ○ | ○ | 1.3 | ○ |
| 比較例 8 | 100 | 10 | 3 | 12.5 | ○ | × | 5.2 | △ |
| 比較例 9 | 100 | 10 | 3 | 13.5 | × | ○ | 1.5 | ○ |
| 比較例 10 | 100 | 10 | 0.1 | 3.0 | ○ | ○ | 2.0 | × |
| 比較例 11 | 100 | 10 | 30 | 21.0 | × | ○ | 0.5 | ○ |

【0150】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物は、上述した如く、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、またカレンダー成形したシートまたはフィルム、あるいは押出成

形したシートまたはフィルムに発生するフローマークを解消させるとともにプレートアウトが少なく、かつカレンダー成形した場合のシートの離型性に優れた効果を発揮し、その工業的価値は極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

フィールド (参考)

C 08 L 27/04

C 08 L 27/04

33/08

33/08

33/10

33/10

//(C 08 L 27/04

33:12)

(72)発明者 土部 研

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京技術・情報センター
内